

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-041737

(43)Date of publication of application : 10.02.1995

(51)Int.Cl.

C09J 7/00

C08G 73/10

C09J179/08

(21)Application number : 05-189501

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1993

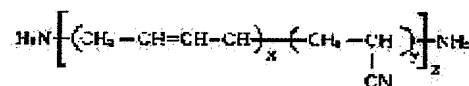
(72)Inventor : SAKAMOTO YUJI

## (54) FILM ADHESIVE

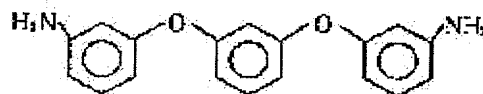
## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film adhesive reduced in cost without detriment to workability and adhesiveness by using a polyimide derived from 3,3',4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride and a specified amino-containing butadiene/acrylonitrile oligomer.

CONSTITUTION: The adhesive contains a polyimide obtained by reacting 3,3',4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride with an aromatic diamine of the formula:  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  (wherein R is an aromatic residue) and 5-60wt.%, based on the total amine, amino-terminated butadiene/acrylonitrile oligomer of formula I (wherein x, y and z are each > 0) in a solvent, and cyclizing the product through dehydration as the essential component. Although the above aromatic diamine is not particularly limited, a compound of formula II, III or the like is desirable because it can give a film excellent in flexibility and adhesiveness.



I



II



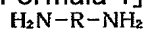
III

## CLAIMS

[Claim(s)]

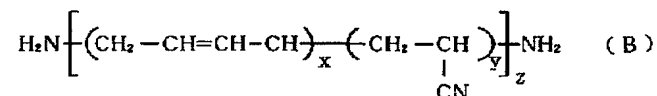
[Claim 1] Butadiene acrylonitrile oligomer which has an amino group is made to react to both ends shown by the formula 1 (B) included five to 60% of the weight in aromatic diamine of 3,3' and 4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride and the formula 1 (A), and the total amount of amine in a solvent, Film glue using as an essential ingredient polyimide which comes to carry out a drying ring closure.

[Formula 1]



(A)

1

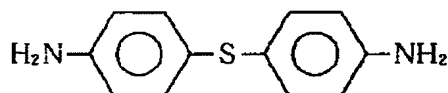
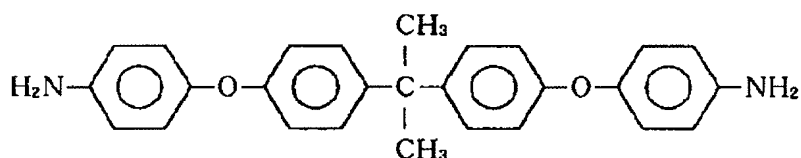
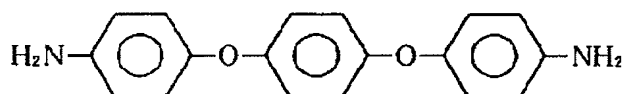
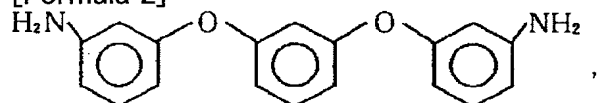


R : 芳香族残基

x, y, z &gt; 0

[Claim 2] The film glue according to claim 1, wherein aromatic diamine of the formula 1 (A) is a compound shown by the formula 2.

[Formula 2]



[Translation done.]

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the film glue excellent in the adhesive property used for an electronics field, and heat resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] It goes across the adhesives used by an electronics field variably today, and they are applied.

The amount used is also in the tendency which increases every year.

It is divided roughly into two, paste state and film state, as a kind of adhesives. In this, film glue attracts attention as clean adhesives these days.

There are the following features.

\*\* The accuracy of \*\* thickness which can use without futility \*\* adhesives excellent in \*\* preservability which can be pasted up in a \*\* short time which does not almost have volatile matter content is excellent. already -- film glue -- the object for mount of various semiconductors, and LOC (Lead on chip) -- it is put in practical use by the lead as business, the jointing material of the chip, etc. As such materials, in order to give the adhesiveness at the time of heat, silicone modification polyamide amine, polyimide, etc. are known. However, the silicone compound of silicone modified polymer of raw material is expensive, and it is connected with polymer's own cost hike.

[0003]

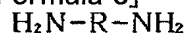
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention provides the cheaper film glue for electronics, without spoiling workability and an adhesive property, as a result of inquiring wholeheartedly that these problems should be solved.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention, Butadiene acrylonitrile oligomer which has an amino group is made to react to both ends shown by the formula 1 (B) included five to 60% of the weight in aromatic diamine of 3,3' and 4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride and the formula 1 (A), and the total amount of amine in a solvent, It is the film glue which uses as an essential ingredient polyimide which comes to carry out a drying ring closure.

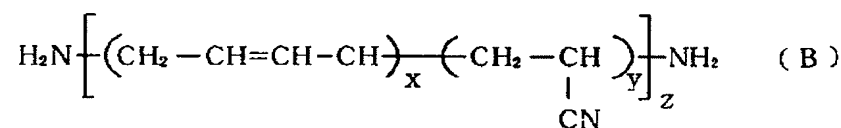
[0005]

[Formula 3]



(A)

1



R : 芳香族残基

x, y, z > 0

[0006] The polymer which a side reaction sets and does not have it into \*\* drying ring closure 3,3' used by this invention and 4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride excel [ ring closure ] in \*\* flexibility and which was \*\* Obtained has the features, such as \*\*\*\*\*, in the solubility over various solvents.

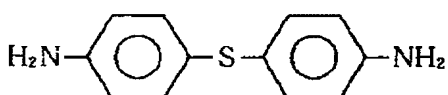
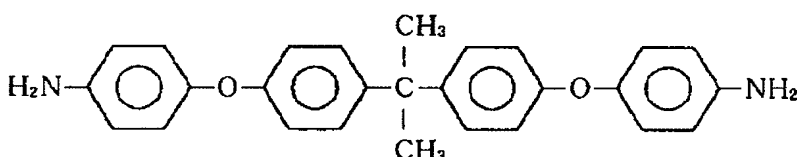
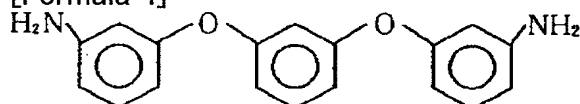
As an example of other acid dianhydride, although benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA), etc. are mentioned, in BTDA, there is \*\*\*\*

which a carbonyl group and a reaction of amine occur in heating drying ring closure reaction time easily, and is gelled. In BPDA, it is inferior to flexibility and there is a fault that adhesive strength falls.

[0007] Although aromatic diamine in particular of the formula 1 (A) used by this invention is not limited, since aromatic diamine which has the following structure gives a film excellent in flexibility and an adhesive property, it is mentioned as a desirable example.

[0008]

[Formula 4]



[0009]

[Function] As butadiene acrylonitrile oligomer which has a both-ends amino group used for this invention, it is Good Rich, for example as a trade name. Shrine 16 [HycarATBN 1300x] (molecular weight about 1800) etc. is known. 5 to 60% of the weight of all the diamine of the butadiene acrylonitrile oligomer which has an amino group in both ends is preferred. When it is a not less than 250 \*\* elevated temperature when it is less than 5 % of the weight, and load must be enlarged, and must be stuck by pressure over long time and it exceeds 60 % of the weight, there is a fault that heat resistance is inferior. Compared with silicone modified polymer, cost is about 1/10 and polybutadiene acrylonitrile oligomer is connected also with the cost reduction as the whole. The synthetic example of polymer of this invention is shown below. An aromatic diamine component is dissolved in polar solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, and gamma-butyrolactone, and 3,3' and 4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride is gradually added among an  $\text{N}_2$  air current. It is preferred to control temperature, cooling in order to perform a reaction near a room temperature. It adds, and the solvent which forms the azeotropic mixture of toluene and water after several hour reaction and into a system is heated continuously, and a drying ring closure reaction is performed. As for the reaction temperature at this time, it is preferred not to exceed 160 \*\*. It is for becoming easy to cause gelling, if it becomes not less than 160 \*\*.

[0010] Next, as an example of manufacture of a film, it may supply to poor solvents, such as water and alcohol, using the polymer solution obtained previously as it is, polymer may be separated, and it may be made to dissolve in a suitable solvent after desiccation, and may use. This varnish is applied to a carrier film, and it obtains from an after-desiccation carrier film by exfoliating. Since a various function is given to a film, a filler can also be added on a varnish. For example, there are high-heat-conductivity fillers, such as filler metal, such as gold, silver, copper, nickel, and aluminium powder, carbon black, AlN, BN, SiC, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. Additive agents, such as a defoaming agent and a leveling agent, may be mixed and used for a varnish as

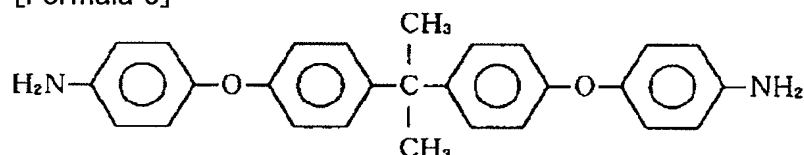
occasion demands.

[0011]An example explains this invention concretely below.

[Example]

It is the compound 49.26g (0.120 mol) of the following structure as aromatic diamine to 4 mouth flask provided with the example 1 nitrogen introducing pipe and the thermometer, [0012]

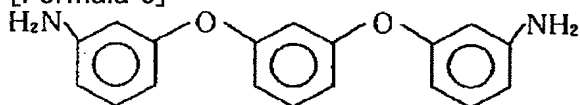
[Formula 5]



[0013]300 g of N-methyl-2-pyrrolidone is made to dissolve Hycar ATBN 1300x16 (amine equivalent 900) 9.00g (0.005 mol) in both ends as butadiene acrylonitrile oligomer which has an amino group, 38.78 g (0.125 mol) of 3,3' and 4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride was added gradually. Then, the reaction was performed for 5 hours, keeping the inside of a system at 20 \*\*. Next, 90 g of toluene was added, and it warmed in the oil bath which attached the DENSU Starck pipe, and flowed back at 140 \*\* - 150 \*\*, and the drying ring closure reaction was performed until moisture stopped having distilled. This varnish was cast on the Teflon board, it was made to dry and the 30-micrometer-thick film was obtained. This film was put between copper leadframes and a silicon chip (2x2 mm), and you laid on a 250 \*\* hot plate, and made it stuck by pressure for 1 second by 100 g of load. Subsequently, shear strength estimated the adhesive strength at the time (200 \*\*) of ordinary temperature and heat. An evaluation result is shown in Table 1.

The aromatic diamine of example 2 Example 1 was changed into the compound 35.08g (0.120 mol) which has the following structure. [0014]

[Formula 6]



[0015]Except reacted by the same formula as Example 1, produced the film, and evaluated adhesive strength like Example 1. An evaluation result is shown in Table 1.

The varnish manufactured in example 3 Example 1 was fed into distilled water, and polymer was separated and dried. The obtained polymer was dissolved in dimethylacetamide / ethyleneglycol-dimethyl-ether mixed solution. Subsequently, scale-like silver dust with a mean particle diameter of 3 micrometers of a weight section was added 4 times to polymer, the cast was carried out enough like the after-kneading example 1, and the conductive film was obtained. Adhesive strength was measured like Example 1.

[0016]In comparative example 1 Example 1, except having changed 30.79 g (0.075 mol) and butadiene acrylonitrile oligomer into 90 g (0.05 mol) for aromatic diamine, the film was produced like Example 1 and adhesive strength was evaluated. An evaluation result is shown in Table 1.

In comparative example 2 Example 2, except having changed 50.49 g (0.124 mol) and butadiene acrylonitrile oligomer into 1.8 g (0.001 mol) for aromatic diamine, the film was produced like Example 1 and adhesive strength was measured. An evaluation result is shown in Table 1.

[0017]

表 1

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
常温接着強度	k g f	3.0	3.5	2.0	2.8	0.8
熱時接着強度	k g f	1.6	2.0	1.2	0.3	0.8

[Table 1]

[0018]

[Effect of the Invention]By excelling in an adhesive property and heat resistance and using a cheap material, the film glue by polymer of this invention can aim at a large cost cut compared with the conventional silicone modification film glue, and also can obtain the equivalent characteristic, and is industrially useful.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-41737

(43)公開日 平成7年(1995)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/00	J H L			
C 0 8 G 73/10	N T F			
C 0 9 J 179/08	J G E			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-189501

(22)出願日 平成5年(1993)7月30日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 坂本 有史

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 フィルム状接着剤

(57)【要約】

【構成】 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン及び両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーを溶媒中で反応させ、脱水閉環させてなるポリイミドを必須成分とするフィルム状接着剤。

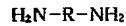
【効果】 従来のシリコーン変性フィルム状接着剤と同等の接着性、耐熱性を得ることが可能で、かつ大幅なコストダウンをはかることができるので、工業的に有用である。

1

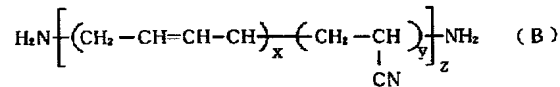
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物と式1 (A) の芳香族ジアミン及び全アミン量中に5~60重量%含む式1 (B) で示される両末端にアミノ基を有するブタジエン-アク\*



(A)



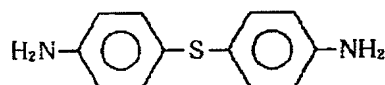
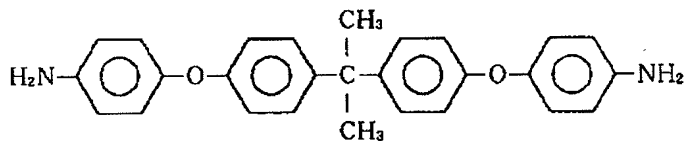
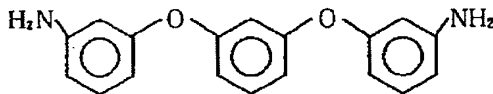
R : 芳香族残基

x, y, z &gt; 0

【請求項2】 式1 (A) の芳香族ジアミンが式2で示される化合物であることを特徴とする請求項1記載のフ※

※フィルム状接着剤。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエレクトロニクス分野で用いられる接着性、耐熱性に優れたフィルム状接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロニクス分野で用いられる接着剤は、今日多岐に渡って応用されており、その使用量も年々増加する傾向にある。接着剤の種類としてはペースト状、フィルム状の2つに大別される。この中でフィルム状接着剤は、クリーンな接着剤として最近注目されており、以下の様な特徴がある。

- ① 揮発分が殆どない
- ② 短時間で接着できる
- ③ 保存性に優れている
- ④ 接着剤をムダなく使用できる

⑤ 厚みの精度が優れている。既にフィルム状接着剤は、各種半導体のマウント用、LOC (Lead on chip) 用としてのリード、チップの接合材等に実用化されている。これらの材料としては、熱時の粘着性を付与するためにシリコーン変性ポリアミドアミン、ポリアミド等が知られている。しかし、シリコーン変性ポリマーは原料のシリコーン化合物が高価であり、ポリマー自身のコストアップにつながっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの問題を解決すべく鋭意検討した結果、作業性、接着性を損なうことなく、より安価なエレクトロニクス用フィルム状接着剤を提供するものである。

【0004】

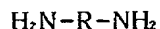
【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸



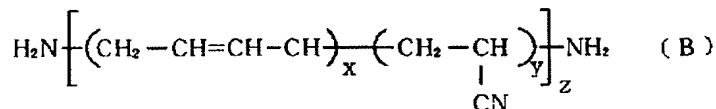
3

4

二無水物と式1(A)の芳香族ジアミン及び全アミン量中に5~60重量%含む式1(B)で示される両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーを溶媒中で反応させ、脱水閉環させてなるポリイミ\*



(A)



R : 芳香族残基

x, y, z &gt; 0

【0006】本発明で用いる3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン二無水物は、

- ① フレキシビリティに優れている
- ② 脱水閉環中に副反応がおきない
- ③ 得られたポリマーは種々の溶媒に対する溶解性に優れている等の特徴がある。

他の酸二無水物の例としては、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)等が挙げられるが、BTDAの場合は加熱脱水閉環反応時にカルボニル基と、アミ※

\*ドを必須成分とするフィルム状接着剤である。

【0005】

【化3】

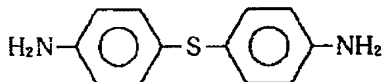
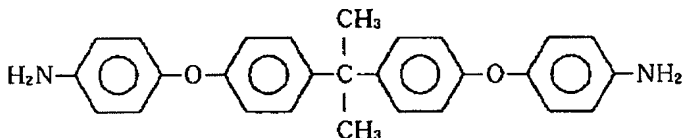
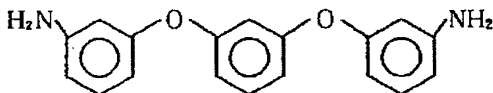
1

※ンの反応が起こり易くゲル化する危れがある。又、BPDAの場合、フレキシビリティに劣り、接着強度が低下するという欠点がある。

- 20 【0007】本発明で用いる式1(A)の芳香族ジアミンは特に限定されないが、下記構造を有する芳香族ジアミンが可撓性、接着性に優れたフィルムを与えるので、好ましい例として挙げられる。

【0008】

【化4】



【0009】

【作用】本発明に用いられる両末端アミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーとしては、例えば商品名としてGood Rich社製のHycarATBN 1300×16(分子量 約1800)等が知られている。両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーは全ジアミンの5~60重量%

が好ましい。5重量%未満だと250℃以上の高温で、かつ荷重を大きくし長い時間をかけて圧着しなければならず、又60重量%を超えると耐熱性が劣るという欠点がある。尚、ポリブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーはシリコーン変性ポリマーに比べ、コストが1/10程度であり、全体としてのコスト削減にもつながる。以下本発明のポリマーの合成例を示す。芳香族ジアミン

成分をN-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の極性溶媒に溶解させ、 $N_2$ 気流中、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物を徐々に加える。反応は室温付近で行うため冷却しながら温度をコントロールすることが好ましい。数時間反応後、系中にトルエンと水との共沸混合物を形成する溶媒を加え、続いて加熱し、脱水閉環反応を行う。この時の反応温度は160℃を越えないことが好ましい。160℃以上になるとゲル化を起こし易くなるためである。

【0010】次にフィルムの製造例としては、先に得られたポリマー溶液をそのまま用いるか、又は水、アルコール等の貧溶媒に投入しポリマーを分離し乾燥後適当な溶媒に溶解させて用いてもよい。このワニスをキャリアフィルムに塗布し、乾燥後キャリアフィルムから剥\*

\*離して得る。又、各種機能をフィルムに付与するため、ワニスにフィラーを添加することもできる。例えば金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム粉等の金属フィラー、カーボンブラック、AlN, BN, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の高熱伝導性フィラー等がある。更に、必要によりワニスに消泡剤、レベリング剤等の添加剤を混合して用いてもよい。

【0011】以下本発明を実施例で具体的に説明する。

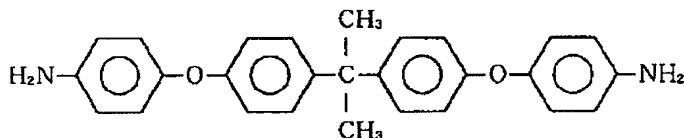
【実施例】

#### 10 実施例1

窒素導入管、温度計を備えた4つ口フラスコに芳香族ジアミンとして下記構造の化合物49、26g (0.120mol)、

【0012】

【化5】



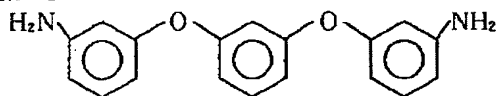
【0013】両末端にアミノ基を有するブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーとしてHycar ATBN 1300×16 (アミン当量900) 9.00g (0.005mol) をN-メチル-2-ピロリドン300gに溶解させ、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物38.78g (0.125mol) を徐々に加えた。その後、系内を20℃に保ちつつ5時間反応を行った。次にトルエン90gを加え、デーンスターク管を取り付けたオイルバスにて加温し、140℃~150℃で還流し、水分が溜出しなくなるまで脱水閉環反応を行った。このワニスをテフロン板上にキャストし、乾燥させ厚み30μmのフィルムを得た。このフィルムを銅製リードフレームとシリコンチップ(2×2mm)の間に挟み込み、250℃のホットプレート上に載置し、100gの荷重で1秒間圧着させた。次いで常温、熱時(200℃)の接着強度をシェアー強度で評価した。評価結果を表1に示す。

#### 実施例2

実施例1の芳香族ジアミンを下記構造を有する化合物35.08g (0.120mol)に変更した

【0014】

【化6】



【0015】以外は実施例1と同じ処方で行い、フィルムを作製し、実施例1と同様に接着強度を評価した。評価結果を表1に示す。

#### 実施例3

実施例1で製造したワニスを蒸留水に投入しポリマーを分離、乾燥させた。得られたポリマーをジメチルアセトアミド/エチレングリコールジメチルエーテル混合溶液に溶解させた。次いで、ポリマーに対し4倍重量部の平均粒径3μmの鱗片状銀粉を加え、十分に混練後実施例1と同様にキャストし導電性フィルムを得た。実施例1と同様にして接着強度を測定した。

【0016】比較例1

実施例1において、芳香族ジアミンを30.79g (0.075mol)、ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーを90g (0.05mol)に変更した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを作製し、接着強度を評価した。評価結果を表1に示す。

比較例2

実施例2において、芳香族ジアミンを50.49g (0.124mol)、ブタジエン-アクリロニトリルオリゴマーを1.8g (0.001mol)に変更した以外は実施例1と同様にしてフィルムを作製し、接着強度を測定した。評価結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

表1

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
常温接着強度	k g f	3.0	3.5	2.0	2.8	0.8
熱時接着強度	k g f	1.6	2.0	1.2	0.3	0.8

【0018】

【発明の効果】本発明のポリマーによるフィルム状接着剤は接着性、耐熱性に優れ、安価な材料を用いることにより、従来のシリコーン変性フィルム状接着剤に比べ大幅なコストダウンをはかることができ、更に同等の特性を得ることができ、工業的に有用である。